

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06329840 A**

(43) Date of publication of application: **29.11.94**

(51) Int. Cl. **C08L 21/00**
C08K 5/09
C08K 5/55

(21) Application number: **05123877**

(22) Date of filing: **26.05.93**

(71) Applicant: **BRIDGESTONE CORP**

(72) Inventor: **FUJIKI KANJI**
NAKANE SHINSUKE
HASHIMOTO TAKATSUGU

(54) RUBBER COMPOSITION FOR BONDING STEEL CORD

(57) Abstract

PURPOSE: To provide the subject composition excellent in the initial adhesiveness to steel cords, water resistant adhesiveness, fracture resistance, etc., thus useful for tire belts and steel coating, comprising each specific rubber component and adhesion improver at specified proportion.

CONSTITUTION: The objective rubber composition can

be obtained by incorporating (A) 100 pts.wt. of a rubber component containing ²⁵50wt.% of natural rubber and/or synthetic polyisoprene (pref. at least one kind of synthetic rubber such as styrene-butadiene rubber and/or butadiene rubber accounts for <50wt.% of the rubber component) with (B) 0.1-15 pts.wt. of an adhesion improver, at least one kind selected from organometallic salts, organometallic complexes and metal salts of boric acid with the metals containing 96.0-99.8wt.% of Co and 50-5000ppm of Zn.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-329840

(43) 公開日 平成6年(1994)11月29日

(51) IntCl ⁴	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 21/00	L B D			
C 0 8 K 5/09	K D B			
5/55	K D V			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-123877

(22) 出願日 平成5年(1993)5月26日

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72) 発明者 藤木 寛治

東京都小平市小川東町3-5-5-863

(72) 発明者 中根 慎介

東京都小平市小川東町3-3-5-308

(72) 発明者 橋本 隆次

東京都小平市小川西町4-7-13-502

(74) 代理人 弁理士 藤本 博光 (外2名)

(54) 【発明の名称】 スチールコード接着用ゴム組成物

(57) 【要約】

【構成】 天然ゴムおよび合成ポリイソプレンからなる群から選ばれた少くとも一種が50重量%以上含むゴム成分100重量部に対して、有機金属塩、有機金属錯体とホウ酸金属類とからなる群から選ばれた少くとも一種の接着向上剤0.1~15重量部を含むゴム組成物であって、該接着向上剤の金属中にCoが96.0~99.8重量%、Znが5.0~5000ppmが存在するスチールコード接着に適したゴム組成物。

【効果】 含有する接着向上剤に含む微量の亜鉛の効果により、従来の接着向上剤を用いたゴム組成物に比べてスチールコード材との初期接着、耐水接着及び耐破壊性が良好で、特に熟老化条件下に放置後の接着性が優れている。したがって、本発明のゴム組成物は、タイヤのベルトやカーカスのスチールの被覆用ゴムとして特に好適に用いられる。また、コンベヤベルト、ホースなどのスチール被覆にも使用できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 天然ゴムおよび合成ポリイソブレンからなる群から選ばれた少くとも一種が50重量%以上含むゴム成分100重量部に対して、有機酸金属塩、有機金属錯体とホウ酸金属類とからなる群から選ばれた少くとも一種の接着向上剤0.1～15重量部を含むゴム組成物であって、該接着向上剤の金属中にCoが96.0～99.8重量%、Znが50～5000ppmが存在することを特徴とするスチールコード接着用ゴム組成物。

【請求項2】 ゴム成分の50重量部未満が、ステレンーブタジエンゴム、ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ブチルゴムおよびエチレンープロピレンゴムからなる群から選ばれた少くとも一種の合成ゴムであることからなる請求項1記載のスチールコード接着用ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はスチールコードとの接着性が良好なゴム組成物に関するものであり、特に熟老化条件下で放置後のスチールコードとの接着性、および熟老化条件下で放置後のゴム物性が良好なスチールコード接着用ゴム組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来からスチールコードとゴムの接着を改善する方法は多数提案されている。改善へのアプローチは二つあり、一つはスチールコードに黄銅、亜鉛、あるいは青銅などのメッキを施す、いわゆるスチールコード面からの改善であり、もう一つはゴムの組成の面からの改善である。有機酸金属塩、特に有機酸コバルト塩を配合することにより、ゴムとスチールコードとの接着性が向上することはよく知られている。しかし、スチールコードを補強材とするゴム製品の多様化、高性能化により初期接着だけでなく、種々の条件下での接着性が要求されている。スチールコードをベルトやカーカスに用いたタイヤを例にとると、初期接着が高いことは勿論のこと、高速走行に起因する熟劣化に対する抵抗性、また熟劣化に耐える接着性、タイヤ製造時及び保管時の吸湿による接着低下に対する抵抗性などが要求される。

【0003】 これらの要求に応えるため、接着向上剤として特定の有機酸金属塩が多数の特許に開示されている。これらの例として、特に有機酸コバルト塩として、米国特許1919718号には酢酸塩や低分子量脂肪酸塩特にステアリン酸コバルトが、米国特許2912355号にはオレイン酸コバルト、クエン酸コバルトが、英国特許1169366号にはリノレン酸コバルト、樹脂酸コバルトなどが、米国特許4076668号にはナフテン酸、オクチル酸、トール酸などのコバルト塩が、日本特開昭60-15444および日本特開昭60-158230にはホウ酸コバルト類が、日本特開昭60-199643にはチオ硫酸エステルの金属塩などが開示

されている。しかし、いずれもある特定の接着性は良好なもの、前述の初期接着性（アンダー加硫、オーバー加硫も含む）、耐熟劣化接着性、耐水接着性、耐破壊物性のすべてにバランスのとれたゴム組成物は得られていない。また当業者間で接着向上剤として最も実績があつて、バランスのとれた有機酸のコバルト塩に対しても、昨今の高性能化を求める状況においては、高速走行に起因する熟劣化に対する抵抗性、また熟老化に耐える接着性の向上が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記従来技術に鑑み、従来のホウ酸コバルト塩を添加したゴム組成物に比べて、スチールコード材との初期接着、耐水接着及び耐破壊性が良好で、かつ熟老化に耐える接着性（耐熟老化接着性）が優れたゴム組成物を提供することである。

【0005】

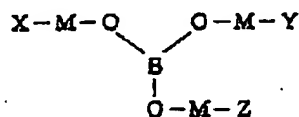
【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を鋭意検討の結果、ゴム成分と接着向上剤とを含むゴム組成物において、接着向上剤の金属中にCoとZnを特定量存在させることにより、他の特性を維持し、熟老化条件下で放置後のゴム成分とスチールコードとの接着性（耐熟老化接着性）が著しく向上することを見出し、本発明のスチールコード接着用ゴム組成物を完成するに至った。

【0006】 すなわち、本発明のスチールコード接着用ゴム組成物は、天然ゴムおよび合成ポリイソブレンからなる群から選ばれた少くとも一種が50重量%以上含むゴム成分100重量部に対して有機酸金属塩、有機金属錯体とホウ酸金属類とからなる群から選ばれた少くとも一種の接着向上剤0.1～15重量部を含むゴム組成物であって、該接着向上剤の金属中にCoが96.0～99.8重量%、Znが50～5000ppmが存在することを特徴とする。また、上記ゴム成分としてステレンーブタジエンゴム、ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ブチルゴムおよびエチレンープロピレンゴムなどの合成ゴム群から選ばれた少くとも一種の合成ゴムが50重量部未満好ましくは30重量%未満混入することができ、

【0007】 本発明の組成物に用いる接着向上剤は、有機酸金属塩、有機金属錯体およびホウ酸金属類からなる群から選ばれた少くとも一種の化合物である。この有機酸金属塩としては、パーサチック酸金属塩、ナフテン酸金属塩、ステアリン酸金属塩、オレイン酸金属塩、リシノール酸金属塩、リノール酸金属塩、リノレン酸金属塩、脱水ひまし油酸金属塩、樹脂酸金属塩、ヒドロキシステアリン酸金属塩、アビエチン酸金属塩、カプリル酸金属塩、2-エチルヘキサン酸金属塩、オクチル酸金属塩、安息香酸金属塩、ピバリン酸金属塩などであり、有機金属錯体としては、アセチルアセトン金属錯体、ノニ

ルフェニルケトン金属錯体、アセトアセトアニリド金属錯体などがあげられる。

【0008】また、ホウ酸金属類としては、一般式【化1】



(ここで、Mは金属、X、Y、およびZは炭素数7～11のモノカルボン酸の酸基を示す)で表される化合物などがあげられる。上記の炭素数7～11のモノカルボン酸の具体例としては、n-ヘプタン酸、2, 2-ジメチルペンタン酸、2-エチルペンタン酸、4, 4-ジメチルペンタン酸、n-オクタン酸、2, 2-ジメチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、4, 4-ジメチルヘキサン酸、2, 4, 4-トリメチルペンタン酸、n-ノナン酸、2, 2-ジメチルヘプタン酸、6, 6-ジメチルヘプタン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、n-デカン酸、2, 2-ジメチルオクタン酸、7, 7-ジメチルオクタン酸、n-ウンデカン酸、「ペルサティック」10〔(商標)、主としてネオデカン酸でありかつ英国でShell International Company Limitedにより販売されている合成酸混合物〕などがあげられる。また、金属としては、本発明の接着向上剤の金属中のCo含量(96.0～99.8重量%)を損わないかぎり、他の金属たとえば鉄、ニッケル、マンガンなどが含まれてもよい。ホウ酸金属類は、カルボン酸のコバルト塩を主とする混合カルボン酸の金属塩に有機ホウ素化合物を100～250℃の温度で反応させ、副生する揮発性のエステルを除去することによって得られる。

【0009】本発明の組成物に用いる接着向上剤は、該接着向上剤の金属中のCoの含有量は96.0重量%～99.8重量%、好ましくは98.0重量%～99.5%、更に好ましくは99.5重量%～99.3%であって、また金属中のZnの含有量は50ppm～5000ppm、好ましくは80ppm～1000ppm、更に好ましくは100ppm～800ppmである。Co含有量が98.0以下だと初期接着性が悪くなり、Coが99.8以上だと耐熱老化接着性が悪い。また、Znの含有量が5000ppm以上だと初期接着性が悪くなり、50ppm以下だと耐熱老化接着性が悪くなる。接着向上剤の金属中に適量のZnを存在させるには、接着向上剤を合成する際に、合成原料としてZnが多い化合物を用いてもよい。

【0010】本発明の組成物における接着向上剤の含有量は、組成物中のゴム成分100重量部に対して0.1～15重量部、好ましくは0.2～10更に好ましくは0.25～5である。組成物中のゴム成分100重量部に対する接着向上剤中の金属含有量で表すと、コバルト換算で0.05～1.0重量部、好ましくは0.1～

0.8重量部、更に好ましくは0.2～0.65重量部である。組成物中の金属含有量0.05重量部以下でも1.0重量部以上でも接着性が悪くなる。

【0011】本発明の組成物に用いるゴム成分は、天然ゴム、合成ポリイソプレン、もしくは天然ゴムと合成ポリイソプレンの混合物が好ましい。しかし、ゴム成分の一部を最大50重量部まで、好ましくは30重量部までスチレンブタジエン、ブタジエンゴムクロロプレンゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴムに置きかえることもできる。

【0012】本発明の組成物において、上記のゴム成分、接着向上剤の他に通常ゴム配合剤として使用される配合剤、例えばカーボンブラック、プロセスオイル、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤などを適宜配合することができる。

【0013】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明する。実施例、比較例で得られたゴム組成物の物性はつぎの方法で測定した。

(I) 引張試験(100%モジュラスおよび切断時の伸び)

引張試験はJIS-K-6301に準拠して行った。ゴム組成物を60℃、20分間加硫した試験サンプルを、作製後測定した初期測定値と、熟老化条件として80℃×24時間のギアオープン中に試験サンプルを放置後測定した熟老化後測定値を求めた。

【0014】(II) 接着試験

黄銅メッキスチールコード(1×5構造、素線径0.25mm)を12.5mm間隔で平行に並べ、スチールコードの両側からゴム組成物をコーティングして、埋め込み幅12.5mmにしたサンプル(ASTMサンプル)を作製し、所定条件下で加硫後、下記の接着性をASTM-D-2229に準拠してスチールコードを引抜き、その時の引抜き力を測定して求めた。表1、表2においては、比較例2の値を100として指数表示した。

ア. 初期接着性: ASTMサンプルの適正加硫(160℃, 20分間)後と、過加硫(160℃, 40分間)後を測定した。

イ. 未加硫耐水接着性: ASTMサンプルを温度30℃、相対湿度86%の恒温恒湿槽に96時間放置後、160℃、20分間加硫して後、測定した。

ウ. 加硫後耐水接着性: ASTMサンプルを160℃, 20分間加硫後、温度70℃、相対湿度96%の恒温恒湿槽に96時間放置後測定した。

エ. 耐熱老化接着性: ASTMサンプルを160℃, 20分間加硫後、熟老化条件下(温度100℃, 120時間ギアオープン中)に放置して後測定した。

【0015】実施例、比較例に用いる接着向上剤をつぎのようにして調製した。

a) 接着向上剤A(実施例1と比較例4および5で使

用)

水酸化ナトリウム (1モル)、工業用ナフテン酸 (1モル) を1リットルの水に溶解させた水溶液に300ccのトルエンを加えた。これに塩化コバルト (1モル) と塩化亜鉛 (6000ppm) を500ccの水に溶解させた水溶液を加え80℃、1時間の条件で反応させた。冷却後、水層を除去し数回水洗浄した後トルエンを真空乾燥して、主成分がナフテン酸コバルトの暗青色の固体生成物を得た。生成物中の金属には99%のCo及び2900ppmのZnが存在していた。

b) 接着向上剤B (実施例2で使用)

水酸化ナトリウム (1モル)、工業用ナフテン酸 (1モル) を1リットルの水に溶解させた水溶液に300ccのトルエンを加えた。これに塩化コバルト (1モル) と塩化亜鉛 (4000ppm) を500ccの水に溶解させた水溶液を加え80℃、1時間の条件で反応させた。冷却後、水層を除去し数回水洗浄した後トルエンを真空乾燥して、主成分がナフテン酸コバルトの暗青色の固体生成物を得た。生成物中の金属には99%のCo及び1850ppmのZnが存在していた。

【0016】c) 接着向上剤C (比較例1で使用)

水酸化ナトリウム (1モル)、工業用ナフテン酸 (1モル) を1リットルの水に溶解させた水溶液に300ccのトルエンを加えた。これに塩化コバルト (0.9モル) と塩化第2鉄 (0.1モル) 及び塩化亜鉛 (4000ppm) を500ccの水に溶解させた水溶液を加え80℃、1時間の条件で反応させた。冷却後、水層を除去し数回水洗浄した後トルエンを真空乾燥して、主成分がナフテン酸コバルトの暗青色の固体生成物を得た。生成物中の金属には94%のCoと1850ppmのZnが存在していた。

d) 接着向上剤D (比較例2で使用)

水酸化ナトリウム (1モル)、工業用ナフテン酸 (1モル) を1リットルの水に溶解させた水溶液に300ccのトルエンを加えた。これに塩化コバルト (1モル) を500ccの水に溶解させた水溶液を加え80℃、1時間の条件で反応させた。冷却後、水層を除去し数回水洗浄した後トルエンを真空乾燥して、主成分がナフテン酸コバルトの暗青色の固体生成物を得た。生成物中の金属には99.5%のCoが存在し、Znは存在していなかった。

【0017】e) 接着向上剤E (比較例3で使用)

水酸化ナトリウム (1モル)、工業用ナフテン酸 (1モル) を1リットルの水に溶解させた水溶液に300ccのトルエンを加えた。これに塩化コバルト (1モル) と塩化亜鉛 (5000ppm) を500ccの水に溶解させた水溶液を加え80℃、1時間の条件で反応させた。冷却後、水層を除去し数回水洗浄した後トルエンを真空乾燥して、主成分がナフテン酸コバルトの暗青色の固体生成物を得た。生成物中の金属には98%のCo及

び31000ppmのZnが存在していた。

f) 接着向上剤F (実施例3と比較例9および10で使用)

ELECTROグレードのコバルト金属に5000ppmの亜鉛金属を混入させた後、調製した水酸化コバルト (3モル) をパーサチック酸 (3モル)、酢酸 (3モル) の混合物に溶解した。混合物を190℃で4時間加熱することにより反応中に生成する水を除去した。このようにして生成した混合酸石鹸をオルトホウ酸n-ブチル (1モル) と反応させ、置換された酢酸を、反応混合物を235℃、6時間の条件で加熱することにより酢酸ブチルとして留去した。冷却すると、生成物は暗青色の硬い実質的に非粘着性固体生成物を得た。生成物中の金属には99%のCoと2700ppmのZnが含まれていた。

【0018】g) 接着向上剤G (実施例4で使用)

6000ppmの亜鉛を含有しているグレードのコバルト金属より調製した水酸化コバルト (3モル) をパーサチック酸 (3モル)、酢酸 (3モル) の混合物に溶解した。混合物を190℃で4時間加熱することにより反応中に生成する水を除去した。このようにして生成した混合酸石鹸をオルトホウ酸n-ブチル (1モル) と反応させ、置換された酢酸を、反応混合物を235℃、6時間の条件で加熱することにより酢酸ブチルとして留去した。冷却すると、生成物は暗青色の硬い実質的に非粘着性固体生成物を得た。生成物中の金属には99%のCoと2900ppmのZnが含まれていた。

h) 接着向上剤H (比較例6で使用)

ELECTROグレードのコバルト金属に5000ppmの亜鉛金属を混入させた後、調製した水酸化コバルト (2.8モル) と水酸化鉄 (0.2モル) をパーサチック酸 (3モル)、酢酸 (3モル) の混合物に溶解した。混合物を190℃で4時間加熱することにより反応中に生成する水を除去した。このようにして生成した混合酸石鹸をオルトホウ酸n-ブチル (1モル) と反応させ、置換された酢酸を、反応混合物を235℃、6時間の条件で加熱することにより酢酸ブチルとして留去した。冷却すると、生成物は暗青色の硬い実質的に非粘着性固体生成物を得た。生成物中の金属には94%のCoと2200ppmのZnが含まれていた。

【0019】i) 接着向上剤I (比較例7で使用)

ELECTROグレードのコバルト金属から調製した水酸化コバルト (3モル) をパーサチック酸 (3モル)、酢酸 (3モル) の混合物に溶解した。混合物を190℃で4時間加熱することにより反応中に生成する水を除去した。このようにして生成した混合酸石鹸をオルトホウ酸n-ブチル (1モル) と反応させ、置換された酢酸を、反応混合物を235℃、6時間の条件で加熱することにより酢酸ブチルとして留去した。冷却すると、生成物は暗青色の硬い実質的に非粘着性固体生成物を得た。

生成物中の金属には99.6%のCoと16ppmのZnが含まれていた。

j) 接着向上剤J (比較例8で使用)

ELECTROグレードのコバルト金属に50000ppmの亜鉛金属を混入させた後、調製した水酸化コバルト(3モル)をパーサチック酸(3モル)、酢酸(3モル)の混合物に溶解した。混合物を190℃で4時間加熱することにより反応中に生成する水を除去した。このようにして生成した混合酸石鹸をオルトホウ酸n-ブチル(1モル)と反応させ、置換された酢酸を、反応混合物を235℃、6時間の条件で加熱することにより酢酸ブチルとして留去した。冷却すると、生成物は暗青色の硬い実質的に非粘着性固体生成物を得た。生成物中の金属には9.8%のCoと31000ppmのZnが含まれ

ていた。

【0020】実施例1

天然ゴム100重量部、酸化亜鉛10重量部、老化防止剤2重量部、HAFカーボンブラック55重量部、接着向上剤Aを0.4重量部をバンバリー型インターナルミキサーで混合し、マスターバッチを得た。得られたマスターバッチに硫黄の6重量部、加硫促進剤DZの0.7重量部をオープンロール上で添加混練し、スチールコード接着用ゴム組成物を得た。物性評価を表1に示す。

【0021】実施例2～4、比較例1～10

表1および表2に示すように接着向上剤をかえる以外は実施例1と同様に行なった。

【0022】

【表1】

			実 施 例		比 較 例				
			1	2	1	2	3	4	5
ゴ ム 組 成 物	天 然 ゴ ム		100	100	100	100	100	100	100
	酸 化 亜 鉛		10	10	10	10	10	10	10
	老 化 防 止 剤		2	2	2	2	2	2	2
	カーボンブラック		55	55	55	55	55	55	55
	主 接 着 向 上 剤	A;Co-99,Zn-2900	0.4					0.01	2.0
		B;Co-99,Zn-1850		0.4					
		C;Co-94,Zn-1850			0.4				
		D;Co-99.5,Zn-0				0.4			
		E;Co-98,Zn-31000					0.4		
	加硫促進剤 DZ		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	硫 黄		6	6	6	6	6	6	6
引 張 強 度	M ₁₀₀	初 期	55	55	50	55	53	40	62
		熱老化後	64	66	65	65	65	44	81
	Eb	初 期	449	456	483	450	457	520	387
		熱老化後	365	355	350	360	354	442	232
接 着 性	初期	適正加硫	100	100	80	100	80	40	100
		過 加 硫	101	100	90	100	85	100	80
	未 加 硫 耐 水		100	100	80	100	80	60	100
	加 硫 耐 水		100	100	80	100	90	80	100
	耐 熱 老 化		135	125	95	100	120	100	70

M₁₀₀ : 100%モジュラス、 Eb : 切断時の伸び

* Coは%、Znはppmを示す。

			実 施 例		比 較 例				
			3	4	6	7	8	9	10
ゴ ム 組 成 物	天 然 ゴ ム		100	100	100	100	100	100	100
	酸 化 亜 鉛		10	10	10	10	10	10	10
	老 化 防 止 剤		2	2	2	2	2	2	2
	カーボンブラック		55	55	55	55	55	55	55
	* 接 着 向 上 剤	P;Co-99,Zn-2700	0.4					0.01	2.0
		G;Co-99,Zn-2900		0.4					
		H;Co-94,Zn-2200			0.4				
		I;Co-99.6,Zn-16				0.4			
		J;Co-98,Zn-31000					0.4		
	加硫促進剤 D Z		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
硫 黄		6	6	6	6	6	6	6	
引 張 強 度	M ₁₀₀	初 期	59	57	55	58	57	41	65
		熱老化後	70	70	70	69	69	48	85
	E _b	初 期	463	460	473	460	460	526	390
		熱老化後	371	369	400	368	370	444	235
接 着 性	初期	適正加硫	100	100	80	100	85	40	100
		過 加 硫	100	100	100	100	100	100	80
	未 加 硫 耐 水		100	100	100	100	100	60	100
	加 硫 耐 水		100	100	100	100	100	80	100
	耐 熱 老 化		120	124	100	100	100	105	70

M₁₀₀ : 100%モジュラス、 E_b : 切断時の伸び

* Coは%、Znはppmを示す。

【0024】

【発明の効果】本発明のスチールコード接着用ゴム組成物は、含有する接着向上剤に含む微量の亜鉛の効果により、従来の接着向上剤を用いたゴム組成物に比べてスチールコード材との初期接着、耐水接着及び耐破壊性が良

好であり、特に熱老化条件下に放置後の接着性が優れている。したがって、本発明のゴム組成物は、特にタイヤのベルトやカーカスのスチールの被覆用ゴムとして好適に用いられる。また、コンベヤベルト、ホースなどのスチール被覆にも用いることができる。